

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年1月15日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/005399 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/006792
- (22) 国際出願日: 2002年7月4日 (04.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-0905 大阪府堺市 鉄砲町1番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大塚 喜弘 (OHT-SUKA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県大竹市 玖波 4-1 3-5-30 5 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 三浦 良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都千代田区 麹町 5丁目4番地 クロスサイド 麹町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN PROCESSING STABILITY AND MOLDED ARTICLES THEREOF

(54) 発明の名称: 加工安定性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物とその成形品

(57) Abstract: A thermoplastic polyester resin composition which is improved in processing stability and resistances to hydrolysis and bleed by the addition of an epoxy compound having a lactone chain and which is improved in stability in melt molding and processing and is suppressed in generation of gas or odor and bleeding of stabilizers or the epoxy compound from a molded article allowed to stand at high temperature by virtue of its low volatile content.

(57) 要約: 本発明のポリエステル系樹脂組成物においては、熱可塑性ポリエステル樹脂にラクトン鎖を有するエポキシ化合物を配合することにより、加工安定性と耐加水分解性、耐ブリード性が改良され、さらには低揮発分であることにより、溶融成形加工時の安定性、ガスや臭気の発生、さらには成形加工品の高温での放置による安定剤、エポキシ化合物のブリードに関する改良を行うことができた。

WO 2004/005399 A1

明 細 書

加工安定性に優れる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物とその成形品

技術分野

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂に、ラクトン鎖を有するエポキシ化合物を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関するものであり、該組成物は改善された加水分解安定性および溶融粘度安定性を有する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレート（PET）およびポリブチレンテレフタレート（PBT）のような線状ポリエステルは、射出成形などの成形方法によって製品を製造するために広く使用されている。該ポリエステルは、化学的安定性、耐溶剤性および低いガス透過性をはじめとする多くの望ましい性質を有するため、該ポリエステルはブロー成形、押出成形などの成形方法がとれる魅力的な材料となっている。

ポリエステル樹脂を成形加工する上での問題点の1つは、ポリエステルの溶融粘度が比較的低いことである。その結果、成形直後から固化前までの期間において成形品の形状が十分に保持されない。もう1つの問題点は、ポリエステルの加水分解安定性が劣っていることである。

近年、かかるポリエステルの溶融粘度および溶融強度を増大させると共に、加水分解安定性を向上させる為の様々な方法が開発された。

米国特許第4141882号明細書中には、少なくとも80モル%のエチレンテレフタレート単位を含有するポリエステルを、(1)イソシアヌル酸構造のエポキシ化合物(A)および該エポキシ化合物(A)と反応し得る少なくとも1種の有機化合物(B)、または、(2)該エポキシ化合物(A)と該有機化合物(B)との溶融反応から得られた生成物と混合することにより、高い溶融粘度を有するポリエステル組成物を得る

ための方法が記載されている。

英国特許第2098231号明細書中には、トリグリシジルイソシアヌレート (TGIC) またはビスオキサゾリンを用いて安定化されたポリテトラメチレンテレフタレートから製造された成形品が記載されている。

米国特許第4795771号明細書中には、低温で結晶化を示しかつ高い熱変形温度および良好な寸法安定性を有するポリエステルが記載されている。そのポリエステル組成物は、80%のポリエチレンテレフタレートを含有するポリエステル、ポリアルキレングリコールのジカルボン酸エステル、ポリオキシアルキレンを含有するエポキシ化合物、およびタルクのごとき無機充填剤から成る。

米国特許第4533679号明細書中には、ポリエステル樹脂、2個以上のエポキシ官能基を有するポリエポキシ化合物、および補強剤から成る強化ポリエステルが記載されている。

米国特許第4020122号明細書中には、高分子量の線状ポリエステルの熔融弾性または熔融粘度を上昇させるための方法が記載されている。この方法は、1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を有する有機ポリエポキシドをポリエステルに添加することから成る。

米国特許第4933429号明細書中には、高い熔融粘度を有する枝分れポリエステルの製造方法が記載されている。そこに開示された枝分れポリエステルは、(A) 実質的な割合の遊離カルボキシル基を有するポリエステル、(B) 好ましくは少なくとも3個のエポキシ官能基を有するポリエポキシ化合物、並びに、(C) 脂肪族ジカルボン酸と第一級アルキルアミンとの塩から選ばれた触媒を反応させることによって製造される。

米国特許第4246378号明細書中にも、改善された熔融安定性を有するポリエステルが記載されている。それによれば、100重量部のポリエステル、0.1～40重量部のエポキシ化合物、並びに0.001～10重量部の有機スルホン酸塩および有機硫酸塩から成る組成物が製造される。

米国特許第3886104号明細書中には、少なくとも2個のエポキシ官能基を有する内部多官能性エポキシドから成る安定剤を高分子量のポリエステル樹脂に添加することによって該ポリエステル樹脂を安定化する方法が記載されている。有用なものとして開示されているエポキシ基含有安定剤は、エポキシ化された多重不飽和トリグリセリドである。

しかしながら、上記の各種ポリエステル組成物は溶融成形加工時の安定性、ガスや臭気の発生、さらには成形加工品の高温での放置による安定剤、エポキシ化合物のブリードに関する改良が十分ではない。

発明の開示

本発明者は、熱可塑性ポリエステル樹脂に、ラクトン鎖を有する脂環式エポキシ化合物を配合することにより、かかる問題点を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第1は、熱可塑性ポリエステル樹脂(a)に、ラクトン鎖を有するエポキシ化合物(b)を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第2は、ポリエステル樹脂(a)が、脂肪族ジオール、脂環式ジオール又はそれらの混合物と、芳香族ジカルボン酸とから誘導された単位から成る本発明の第1に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、ポリエステル樹脂(a)がポリエチレンテレフタレート、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキサジメタノールテレフタレート)、又はそれらの混合物である本発明の第2に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第4は、ポリエステル樹脂(a)が、ポリエステル樹脂(a)単独、又はポリエステル樹脂(a)の分子鎖中に柔軟セグメント単位が含まれるポリエステル樹脂(a')単独、又はポリエステル樹脂(a)とポリエステル樹脂(a')の

混合物である本発明の第1～3のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第5は、柔軟セグメント単位がポリオキシアルキレングリコール、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、又はこれらの混合物から誘導された単位である本発明の第4に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第6は、エポキシ化合物（b）が脂環式エポキシ構造を有している本発明の第1～5のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第7は、ポリエステル樹脂（a）100重量%に対して、エポキシ化合物（b）が0.1～3.5重量%の範囲内で使用される本発明の第6に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第8は、さらに、触媒化合物（c）を含有することを特徴とする本発明の第1～7のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第9は、触媒化合物（c）がアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオンおよびハロゲンイオンの少なくとも1種を含有する塩であり、且つ、炭素—リン結合を含まない本発明の第8に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第10は、ポリエステル樹脂（a）とエポキシ化合物（b）の合計100重量%に対して、触媒化合物（c）が0.01～1重量%の範囲内で使用される本発明の第9に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第11は、本発明の第1～10のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の詳細な説明を述べる。

本発明において、熱可塑性ポリエステル樹脂（a）（成分（a）とも言う。）は、一般に、炭素原子数2～約10個の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、芳香環を含

む脂肪酸ジオールまたはそれらの混合物と少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸とから誘導されるものである。

本発明において、「誘導された単位」とは、例えば原料のジオールと芳香族ジカルボン酸とが反応して得られたポリエステルでは、各原料に由来する構造単位のことであり、原料の種類にはよらない。具体的にはエチレングリコールとテレフタル酸とが反応して得られたポリエステルの構造単位を例にとると、原料としてはエチレングリコールでもエチレングリコールジアセテートでもエチレンオキシド等でもよく、テレフタル酸でもテレフタル酸ジメチルでもテレフタル酸ジクロリド等でもよい。従って、以下に示す諸原料はそれらに基づく骨格が得られるための誘導体も含む。

芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2-ジ(p-カルボキシフェニル)エタン、4, 4-ジカルボキシジフェニルエーテルなど、およびそれらの混合物が挙げられ、少なくとも1個の芳香核を有しているものである。また、1, 4-または1, 5-ナフタレンジカルボン酸のような多環を有する酸を使用することもできる。好適なジカルボン酸は、テレフタル酸、または、テレフタル酸とイソフタル酸との混合物である。

炭素原子数2～約10個の脂肪酸ジオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等が挙げられる。

炭素原子数2～約10個の脂環式ジオールとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノールのシスまたはトランス異性体、あるいはそれらの混合物（以下、異性体を区別する必要が無いので、単に1, 4-シクロヘキサジメタノールと記載する。）等が例示される。

炭素原子数2～約10個の芳香環を含む脂肪酸ジオールとしては、1, 4-キシリレンジメタノール等が挙げられる。

好適なポリエステルは、脂肪酸ジオール又は脂環式ジオールと芳香族ジカルボン

酸から誘導されるものである。最も好適なポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート（PETと略す。）、ポリ（1，4-ブチレンテレフタレート）（PBTと略す。）、又はそれらの混合物である。

本発明においてはまた、上記熱可塑性ポリエステル樹脂（a）は、熱可塑性ポリエステル樹脂（a）単独、熱可塑性ポリエステル樹脂（a）の分子鎖中に柔軟セグメント単位が含まれるポリエステル樹脂（a'）単独、又はそれらの混合物であってもよい。

熱可塑性ポリエステル樹脂（a）とポリエステル樹脂（a'）の混合物として使用する場合、樹脂（a）と樹脂（a'）の混合比率に制限はない。

樹脂（a'）の分子鎖中に含まれる柔軟セグメント単位としては、ポリオキシアルキレングリコール、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、又はこれらの混合物から誘導された単位が挙げられる。

ポリオキシアルキレングリコールとしては、アルキレン基の炭素数が1～4のものが挙げられ、これらはコポリマーであってもよい。好ましくはポリエチレングリコールである。ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量としては、特に制限はない。

脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、炭素数1～12の、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、その環状一量体エステル、環状二量体エステル等が挙げられる。具体的には、グリコール酸、乳酸、 β -ヒドロキシプロピオン酸、 γ -ヒドロキシ酪酸、 ϵ -ヒドロキシカプロン酸等が挙げられ、これらは混合して使用してもよい。環状一量体エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- ϵ -カプロラクトン、 γ -メチル- ϵ -カプロラクトン、 β 、 δ -ジメチル- ϵ -カプロラクトン、3,3,5-トリメチル- ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 α 、 α -ジメチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 β -エチル- δ -バレロラクトン、エナントラクトン、ドデカノラクトン等が挙げられる。これらは混合

して使用してもよい。環状二量体エステルとしては、グリコリド、ラクチド等が挙げられ、これらは混合して使用してもよい。

脂肪族のジカルボン酸としては、前記のものが使用可能であり、これらは混合して使用してもよい。

ポリエステル樹脂 (a') 中の柔軟セグメント単位の含有率は、特に制限はない。

このようなポリエステル樹脂 (a') は、たとえば、米国特許第 2 4 6 5 3 1 9 号および 3 0 4 7 5 3 9 号の明細書中に記載された方法に従って製造することができるし、それらを利用することができる。

脂環式ジオールおよび芳香族ジカルボン酸から誘導されるポリエステルを製造するためには、たとえば、1, 4-シクロヘキサジメタノールと芳香族ジカルボン酸とを縮合重合することにより得ることができる。芳香族ジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2-ジ (p-カルボキシフェニル) エタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルなど、およびそれらの混合物が挙げられる。これらの酸は全て、少なくとも 1 個の芳香核を有している。また、1, 4-または 1, 5-ナフタレンジカルボン酸のような多環を有する酸を使用することもできる。好適なジカルボン酸は、テレフタル酸、または、テレフタル酸とイソフタル酸との混合物である。

また、別のタイプの好ましいポリエステルとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノールをイソフタル酸およびテレフタル酸の混合物と反応させることによって得られるものである。

更に別のタイプの好ましいポリエステルは、シクロヘキサジメタノール、アルキレングリコールおよび芳香族ジカルボン酸から誘導されるコポリエステルである。これらのコポリエステルを製造するためには、たとえば、1, 4-シクロヘキサジメタノールおよびアルキレングリコールと芳香族ジカルボン酸とを縮合させればよい。この中で好ましいコポリエステルは、1, 4-シクロヘキサジメタノール、エチレングリコールおよびテレフタル酸を 1 : 2 : 3 のモル比で反応させることに

よって製造することができる。

本発明においては前述のように、少なくとも一部の単量体がポリオキシエチレンまたはポリオキシブチレンのごとき柔軟セグメント単位を含有しているような重合体も使用可能である。かかる重合体はポリエチレングリコール、カプロラクトン、またはポリオキシアルキレンセグメントを含有するジカルボン酸のごとき化合物を重合反応中に混在させることによって製造することができるのであって、こうして得られた重合体はゴム弾性を有するのが通例である。この種のポリエステルは、商品名ハイトレル（東レデュポン製）および商品名ペルブレン（東洋紡績製）として入手することができる。

PETとPBTとの混合物が使用される場合、熱可塑性ポリエステル樹脂(a)は該混合物の100重量部当たり約1～約99重量部のPETおよび約99～約1重量部のPBTから成る。なお、本発明の範囲内においては前記の各種のポリエステル及びその混合物を使用することもできる。

成分(b)はラクトン鎖を有するエポキシ化合物であり、ラクトン鎖を持つことにより、成分(a)との混合を容易にし、相容性が高まることにより、高温でのエージングによるブリードや揮発性が低減できる。

かかるエポキシ化合物は単官能性、二官能性、三官能性または多官能性のエポキシ化合物であり得る。最も好適なものは単官能性および二官能性のエポキシ化合物である。このようなエポキシ化合物としては、ラクトン鎖を分子構造にもつビスフェノールジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、不飽和エポキシドの重合体、並びにジエンまたはポリエンのエポキシ化によって得られる化合物等が挙げられる。ラクトン鎖は、分子の側鎖として存在しても、分子内に存在してもよい。

このようなラクトン鎖を有するエポキシ化合物は、上市されており、商品名 プラクセルG シリーズ（ダイセル化学工業製、エピビスタイプの各種エポキシ樹脂の第2級水酸基をカプロラクトンで変性し、ラクトン鎖を側鎖として有し、末端基が第1級水酸基である可撓性エポキシ樹脂である。）、商品名セロキサイド208

0シリーズ(ダイセル化学工業製、3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノールと3, 4-エポキシシクロヘキサカルボン酸とがカプロラクトンオリゴマーを介してエステル化したもの、分子内カプロラクトンオリゴマーの分子量が異なるものが使用できる。)、エポリドGT300シリーズおよびGT400シリーズ(ダイセル化学工業製、多官能脂環式エポキシ樹脂であり、多価カルボン酸のカプロラクトンオリゴマー-エステル末端カルボキシル基に3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノール等がエステル結合したもの、分子内カプロラクトンオリゴマーの分子量が異なるものが使用できる。)などとして容易に入手することができる。

ラクトン鎖を有するエポキシ化合物(b)は任意の有効な量で使用することができるが、好適な使用量範囲はポリエステル樹脂(a)100重量%に対して、エポキシ化合物(b)が約0.1~約3.5重量%、好ましくは0.2~3.0重量%である。このような特に好適な使用量範囲のうちでも、特定の組成物においては約1~約1.5重量%の二官能性エポキシ化合物を使用するのが有利であることが判明している。

本発明の成分(c)は触媒化合物である。好適な触媒化合物は、アルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオンおよびハロゲン陰イオンの少なくとも1者を含有する塩で、且つ、炭素-リン直接結合を含まないものである。このような部類には多数の化合物が含まれることは自明であろう。かかる化合物としては、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属エノラート、アミンハロゲン化水素酸塩、アルカリ金属炭酸塩および第四級アンモニウムハロゲン化物等が挙げられる。

それらの実例としては、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、リン酸二水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウムおよび臭化ドデシルトリメチルアンモニウム等が挙げられる。そのなかでもステアリン酸のアルカリ金属塩(好ましくはステアリン酸ナトリウム)は、本発明に記載された

他の触媒化合物に比べて特定の利点を有しており好ましい。第一に、このような塩の使用はそれらが存在しない場合よりも実質的に早い供給速度でポリエステルニ官能性エポキシド組成物の押出しを可能にする。第二に、このような塩は触媒として有用な他の化合物（特にアミン）に比べて組成物に臭気を付与することが実質的に少ない。

触媒化合物 (c) は、ポリエステル樹脂 (a) とエポキシ化合物 (b) の合計 100 重量% に対して約 0.01 ~ 約 1 重量%、好ましくは 0.05 ~ 1 重量% の範囲内の量で使用される。上記範囲より多すぎても、少なすぎても溶融粘度の安定化や耐加水分解性に効果がない。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、所望に応じ、ポリエステル樹脂で一般に配合される無機充填剤 (d) を配合してもよく、商業的に入手可能な各種の充填剤から選ぶことができる。かかる充填剤の実例としては、硫酸バリウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、雲母、タルク、石綿、酸化チタン、粘土、カーボン、セラミック、チタン酸塩およびそれらの混合物が挙げられる。無機充填剤は任意の量で添加することができる。

また、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、所望に応じ、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤を、含有させることができる。ヒンダードフェノール系の酸化防止剤としては、当業者にとって公知である任意のヒンダードフェノールを使用することができ、また各種のヒンダードフェノールが商業的に入手可能である。

ヒンダードフェノールとは、立体障害を受けるフェノール性 OH 基を有するような化合物、とりわけフェノール性 OH 基に対してオルトの位置に *tert*-ブチル基を有するような化合物である。かかる化合物の実例は多数のものがある。好適な実例としては、テトラキス (メチレン-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベン

ジル) ベンゼン、エトキシ化アリールフェノールのエステル、2, 2'-チオジエチルビス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル))プロピオネート、オクタデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート、および、それらの任意の混合物が挙げられる。最も好適なのは、イルガノックス(IRGANOX) 1076として商業的に入手可能なオクタデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート、およびイルガノックス1010として商業的に入手可能なテトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンである。

また、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、所望に応じ、染料、顔料、安定剤、可塑剤、補強剤、難燃剤、燃焼時の滴下抑制剤、核生成剤(結晶核剤とも言う。)、ゴム系耐衝撃性向上剤など、及びこれらの混合物のごとき常用添加剤を含有することもできる。

上記難燃剤としては一般的に述べれば、主要な難燃剤は、難燃性を付与する能力を得るために使用される化学元素(たとえば、臭素、塩素、アンチモン、リンおよび窒素)を含有している。なお、かかる難燃剤はハロゲン化(臭素化または塩素化)有機化合物、リン化合物を添加したハロゲン化有機化合物、リン-窒素結合を含有する化合物、またはそれらの混合物から成ることが好ましい。

難燃剤の使用量は、組成物中に少量で存在する限りは本発明にとって重要でない。多量の難燃剤は物理的性質を損なうが、少なくともポリエステル樹脂に不燃性または自消性を付与するのに十分な量で存在することは必要である。当業者には自明のごとく、難燃剤の使用量は樹脂の性質および難燃剤の効率に応じて変化する。難燃剤の使用量はポリエステル樹脂(a)100重量部当たり0.5~50重量部の範囲内にあるのが通例である。

たとえば、元素状の赤リンはポリエステル樹脂(a)100重量部当たり0.5~2.0重量部の量で使用される。リン酸トリフェニルの状態にあるリンはポリエステル樹脂(a)100重量部当たり25重量部の量で使用される。他方、ハロゲン化

芳香族化合物はポリエステル樹脂 (a) 100重量部当り8~12重量部の量で使用され、また酸化アンチモンのごとき相乗剤はポリエステル樹脂 (a) 100重量部当り約2~約5重量部の量で使用される。

上記滴下抑制剤は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂から成っているものが挙げられ、それらは商業的に入手することができる。

上記補強剤については、最も好適な補強剤はガラス充填剤である。かかるガラス充填剤はフィラメント状ガラス繊維またはガラスフレークの形態を有することが好ましい。これらの材料は当業者にとって公知であって、様々な製造業者から広く入手することができる。最終的に電気的用途のために使用される組成物においては、ナトリウム含量の少ない石灰-アルミニウムホウケイ酸ガラスから成るガラスフィラメントを使用することが好ましい。当業者にとって公知の通り、フィラメントの直径が小さくなるほどプラスチックの強度は増大する。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は様々な手順に従って製造することができる。

製造方法の一例としては、乾燥したポリエステル樹脂 (a)、触媒化合物 (c) と共にラクトン鎖を含有するエポキシ化合物 (b) を押出配合機内に投入し、次いで混合物を高温 (たとえば160~300℃) に加熱して押出すことによって成形用ペレットが製造される。その際、エポキシ化合物 (b) はポリエステル樹脂

(a) および触媒化合物 (c) 中に分散し、それによって熔融粘度の上昇が起こる。

別の製造方法としては、エポキシ化合物 (b) をポリエステル樹脂 (a)、および触媒化合物 (c) と常温で混合した後、かかる混合物がロール機上で可塑化され、たとえば160~300℃に加熱され、冷却され、次いで細断される。

また、エポキシ化合物を粉末状もしくは粒状のポリエステル樹脂、および触媒化合物と混合した後、かかる混合物を加熱し、そして配合兼成形用の装置を用いて直接に成形品を製造することもできる。

更に別の製造方法としては、ポリエステル樹脂製造プロセスの最終工程において

エポキシ化合物を混入することもできる。

配合は、温度を綿密に制御しながら行う必要がある。なお、温度は約300℃よりも低く維持されることが好ましい。また、配合はポリエステル樹脂、無機充填剤、触媒化合物およびエポキシ化合物の均質な混合物が得られるまで継続されることが好ましい。上記のごときその他の添加剤は、当業者にとって公知のごとく、配合中に添加することによって組成物に所望の特性を付与することができる。

次いで、本発明の組成物を成形することによって各種の成形品を製造することができる。好ましくは、かかる組成物を射出成形することによって製品が製造されるか、あるいはかかる組成物をシート状に押出してから熱成形することによって各種の製品が得られる。かかる組成物はまた、通常の方法よりも高い熔融強度を要求するブロー押出し、成形およびその他の公知の方法において使用するためにも適している。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、各種物性の評価方法、試験方法などは以下の通りである。

測定①：熔融混練時のトルク挙動の安定性

表1に示す各配合成分比になるようにして、50gの試料を調製し、ラボプラストミル（東洋精機製）で100rpm、各樹脂の融点以上の温度（PBTでは250℃、PET①では280℃、PET②では220℃、TPPEでは230℃）でトルク挙動を観測した。熔融混練開始から3分経過時のトルク値に対する、15分経過時のトルク値の比により熔融混練挙動の安定性とした。この値は1に近いほど安定であることを表わしている。

測定②：重量減少率

Tg-DTA（セイコー電子製）を用い、30ml/min.の窒素気流下での昇温速

度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、で 30°C から 350°C までの昇温をおこない、 200°C と 250°C での重量減少率で表示した。この値は 0% であれば、その組成物から揮発する成分はなく、安定していることを表わしている。

測定③：加水分解保持率

ASTM D638に準じて引張試験片を作製し、 80°C の熱水中に1月間保存した。その試験片をとりだし、 23°C 、湿度 60% に1週間放置した後、引張試験をおこなった。 80°C の熱水に保存していない試験片の引張伸びを基準に保持率を求めた。保持率は 100% に近いほど加水分解を防止できていることを表している。

測定④：エージングによる表面べたつき

ASTM D638に準じて作製した試験片を 150°C のオープンに3時間放置した後、表面のべたつきの手触り感を測定した。

○：べたつきなし、×：べたつきがある

実施例および比較例で使用したポリエステル系樹脂およびエポキシ化合物を下記に示す。

(a) ポリエステル系樹脂

ポリブチレンテレフタレート (PBT) : ジュラネックス600FP (ポリプラスチック製)

ポリエステル系熱可塑性エラストマー (TPEE) : ペルプレンス1002 (東洋紡績製)

ポリエチレンテレフタレート (PET①) : TR8550 (帝人製)

ポリエチレンテレフタレート (PET②) : GN071 (イーストマン製)

(b) ラクトン鎖を有するエポキシ化合物

セロキサイド2081 (ダイセル化学工業製、下記セロキサイド2021Pにカプロラクトンが1モル付加したもので、エポキシ当量210、粘度 $340\text{cP}/25^{\circ}\text{C}$)

ブラクセル GL62 (ダイセル化学工業製、エポキシ当量230、粘度700

0 c P / 25 °C)

エポリド GT302 (ダイセル化学工業製、エポキシ当量240、粘度30
0 c P / 25 °C)

比較例用のラクトン鎖を持たないエポキシ化合物

セロキサイド2021P (ダイセル化学工業製、3, 4-エポキシシクロヘキシ
ルメタノールと3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸のエステル、エポキシ
当量135、粘度280 c P / 測定温度25 °C)

エピコート828 (油化シェルエポキシ (株) 社製、エポキシ当量190、粘度
130 P / 25 °C)

実施例1~9および比較例1~5

表1~2に示すそれぞれの成分をタンブラーで回転混合し、次いで30 mmの一
軸押出機で溶融混練をおこないペレット状の組成物を得た (スクリー回転数10
0 rpm)。この組成物を80 °Cから140 °Cの温度で8時間乾燥をおこない射出成
形することによって試験片を作製した。

比較のため、表3に示すように、ラクトン鎖を持たないエポキシ化合物を添加し
た組成物も調製した。

配合組成及び試験片の評価結果を下記表1~表3に示す。

実施例1~9の結果から明らかなように本発明のポリエステル樹脂組成物では、
高温での加工安定性、すなわち流動性の変動が少なく、耐加水分解性に優れ、さら
には揮発分の少ないポリエステル樹脂組成物が得られることがわかる。これに対し
て、従来のポリエステル系樹脂の安定剤として応用されているエポキシ化合物は流
動性挙動や揮発分などが大きく、耐加水分解性などの改良を図る上でバランスのと
れたポリエステル系樹脂組成物を得ることができなかった。

表 1

配合	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
P B T	9 8				
T P E E		9 8			
P E T ①			9 8		
P E T ②				9 8	9 8
セロキサイド2081	2	2	2	2	
ブラクセル GL62					2
エポリドGT302					
セロキサイド2021P					
エビコート828					
イルガノックス1010	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
ステアリン酸ナトリウム			0. 1		
臭化ドデシルトリメチル					
アンモニウム					
測定①	1. 1	1. 1	1. 2	1. 1	1. 2
測定② 200℃	0. 01	0. 02	0. 01	0. 02	0. 04
250℃	0. 06	0. 07	0. 02	0. 06	0. 09
測定③ %	8 5	8 3	8 4	8 8	8 0
測定④	○	○	○	○	○

表 2

配合	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
P B T	9 8	9 8		
T P E E				
P E T ①				
P E T ②			9 8	9 8
セロキサイド2081				1
ブラクセル GL62	2			1
エポリードGT302		2	2	
セロキサイド2021P				
エビコート828				
イルガノックス1010	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
ステアリン酸ナトリウム			0. 1	
臭化ドデシルトリメチル	0. 1			
アンモニウム				
測定①	1. 2	1. 1	1. 1	1. 2
測定② 200℃	0. 08	0. 03	0. 02	0. 02
250℃	0. 11	0. 08	0. 05	0. 03
測定③ %	8 1	7 8	7 9	8 9
測定④	○	○	○	○

表 3

配合	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
P B T				98	
T P E E					100
P E T ①					
P E T ②	98	98	100		
セロキサイド2081					
ブラクセル GL62					
エポリードGT302					
セロキサイド2021P	2			2	
エビコート828		2			
イルガノックス1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ステアリン酸ナトリウム				0.1	
臭化ドデシルトリメチル アンモニウム					
測定①	1.2	1.5	0.6	1.8	0.7
測定② 200℃	0.20	0.11	0.01	0.04	0.03
250℃	0.31	0.14	0.03	0.08	0.04
測定③ %	80	72	55	70	59
測定④	×	○	○	○	○

産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は溶融成形加工時の安定性、ガスや臭気の発生、さらには成形加工品の高温での放置による安定剤、エポキシ化合物のブリードに関する改良がなされており、射出成形することによって製品が製造されるか、あるいはかかる組成物をシート状に押出してから熱成形することによって各種の製品が得られる。かかる組成物はまた、通常の方法よりも高い溶融強度を要求するブロー押出し、成形およびその他の公知の方法において使用するためにも適している。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) に、ラクトン鎖を有するエポキシ化合物 (b) を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

2. 熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) が、脂肪族ジオール、脂環式ジオール又はそれらの混合物と、芳香族ジカルボン酸とから誘導された単位から成る請求項 1 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

3. 熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) がポリエチレンテレフタレート、ポリ (1, 4-ブチレンテレフタレート)、ポリ (1, 4-シクロヘキサジメタノールテレフタレート)、又はそれらの混合物である請求項 2 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

4. 熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) が、熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) 単独、又は熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) の分子鎖中に柔軟セグメント単位が含まれる熱可塑性ポリエステル樹脂 (a') 単独、又は熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) と熱可塑性ポリエステル樹脂 (a') の混合物である請求項 1～3 のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

5. 柔軟セグメント単位がポリオキシアルキレングリコール、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、又はこれらの混合物から誘導された単位である請求項 4 に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

6. エポキシ化合物 (b) が脂環式エポキシ構造を有している請求項 1～5 のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

7. 熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) 100重量%に対して、エポキシ化合物 (b) が0.1～3.5重量%の範囲内で使用される請求項 6 に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

8. さらに、触媒化合物 (c) を含有することを特徴とする請求項 1～7

のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

9. 触媒化合物(c)がアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオンおよびハロゲンイオンの少なくとも1種を含有する塩であり、且つ、炭素-リン結合を含まない請求項8に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

10. 熱可塑性ポリエステル樹脂(a)とエポキシ化合物(b)の合計100重量%に対して、触媒化合物(c)が0.01~1重量%の範囲内で使用される請求項9に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

11. 請求項1~10のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を成形してなる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08L67/00-67/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1120432 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 01 August, 2001 (01.08.01), Page 12, lines 4 to 9; page 23, line 57 to page 24, line 4; page 24, lines 50 to 53; page 63, lines 45 to 49 & JP 2001-342330 A Column 1, lines 2 to 14; column 1, lines 23 to 24; column 7, lines 37 to 49; column 8, lines 42 to 50	1-11
E, X	JP 2002-194184 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 10 July, 2002 (10.07.02), Column 1, lines 2 to 45 (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2002 (11.11.02)Date of mailing of the international search report
26 November, 2002 (26.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/00- 67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1120432 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LT D.) 2001. 08. 01、第12頁第4-9行、第23頁第57行-第24頁第4行、第24頁第50-53行、第63頁第45-49行& JP 2001-342330 A、第1欄第2-14行、第1欄第23-24行、第7欄第37-49行、第8欄第42-50行	1-11
EX	JP 2002-194184 A (ダイセル化学工業株式会社) 2002. 07. 10、第1欄第2-45行 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 11. 02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456